

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-249519

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

---

(51)Int.Cl.

C08F 14/22

C08F 2/38

---

(21)Application number : 2002-036419

(71)Applicant : ATOFINA CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 14.02.2002

(72)Inventor : AMIN-SANAYEI RAMIN  
WEMPE LAWRENCE KYRAN  
TOULIN VALERIE  
DURALI MEDHI

---

(30)Priority

Priority number : 2001 268528 Priority date : 14.02.2001 Priority country : US  
2002 040148 02.01.2002 US

---

## (54) ETHANE AS CHAIN TRANSFER AGENT FOR VINYLIDENE FLUORIDE POLYMERIZATION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing a vinylidene fluoride polymer in an aqueous medium in the presence of a free radical initiator, ethane as a chain transfer agent, and optionally an olefin fluoride other than vinylidene fluoride.

**SOLUTION:** A vinylidene fluoride polymer is produced by using ethane as a chain transfer agent in an emulsion polymerization process, and a vinylidene fluoride homopolymer is produced by a process whereby the tendency toward cavitation at high temperatures is significantly decreased and a higher discoloration resistance at high temperatures is given.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1]How to manufacture a vinylidene fluoride polymer under existence of other fluorination olefins as an optional ingredient in an aquosity medium under existence with ethane as a free radical initiator and a chain transfer agent.

[Claim 2]A method according to claim 1 by which a fluoridation vinylidene homopolymer is manufactured.

[Claim 3]A vinylidene fluoride polymer which contains at least some chains which have an ethyl group on at least one chain end.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]**Especially this invention relates to the method of using ethane as a chain transfer agent about the manufacturing method of a vinylidene fluoride polymer.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]**The emulsion polymerization in the moderate pressure of the fluoridation vinylidene which uses peroxy 2 diisopropyl carbonate (IPP is called hereafter) as the background fluorination surface-active agent and free radical initiator of an invention is taught to United States patent 3475396th as of October 28, 1969. The patent will teach that the quantity of a fluorination surface-active agent required for the system can be decreased, if the chain transfer agent exists in the system of reaction. The method was improved by U.S. Pat. No. 3857827 as of December 31, 1974. Especially in this patent, the output of the amount of polymers was manufactured by use of the IPP initiator which dissolved into the solution of acetone (acetone acts as a chain transfer agent) at a comparatively quick reaction.

**[0003]**This method was further improved with United States patent 4360652nd as of November 23, 1982. This patent is IPP and isopropyl alcohol (hereafter referred to as IPA.) (as an aqueous emulsion which uses the Fluor alkyl surface-active agent). and it was used as a chain transfer agent, a monomer covers the solution of a surface-active agent independently, however simultaneous at a polymerization cycle – little by little – or when added by continuous either, it taught that a quality polymer was obtained.

**[0004]**The fluoridation vinylidene polymerization which uses acetic acid alkyl as peroxydisulfate and a chain transfer agent (molecular weight modifier) as an initiator is shown by EP-387938. Use of the polar combination drug as a chain transfer agent introduces a polar end group into a chain. This causes the phenomenon of product discoloration and cavitation by a case at the elevated temperature which meets during melting processing which temperature can consist of

near 550 degree F (about 288 \*\*).

[0005]This thing is ozone depleter although it indicated that United States patent 4569978th made decrease them or eliminated discoloration and a porosi phenomenon, using Tori Krol Fluor methane as a chain transfer agent.

The use is being forbidden all over the world.

[0006]Although United States patent 5473030th proposes substitution of 1, 1, and 1-Tori Fluor 2 and 2-dichloroethane (HCFC-123) as a chain transfer agent replaced with Tori Krol Fluor methane (CFC-11), This thing is not proved especially actually to be what becomes an answer of a discoloration problem.

[0007]The aquosity method for manufacturing a TFE/PVE copolymer under existence of the hydrogen which the 3635926th combined with United States patents CFC and HCFC as of January 18, 1972, and a chain transfer agent like methane is indicated. In this patent, only the Pell Fluor monomer (mainly TFE) was taken into consideration, and methane was the most desirable chain transfer agent. It is because methane showed appropriate chain transfer activity in the polymerization of the Pell Fluor monomer. However, it was reported that it was activity too much for being used for a polymerization since a high-class alkane including ethane has the influence (it becomes late) which is not desirable on a rate of polymerization.

[0008]EP-617058 is a chain modifier with an effective combination of branching fatty alcohol and a low-grade alkane in the polymerization of the Pell Fluor monomer (mainly TFE).

And having improved the melt flow index of the Pell Fluor polymer is shown.

[0009]If ethane of hydrocarbon is used for being surprised as a chain transfer agent by a fluoridation vinylidene polymerization process in contrast with the above-mentioned indication about a pel fluorination monomer, It turned out that the product with a stronger tendency which the tendency to generate a cave at the elevated temperature which meets with a typical forming process decreases, and resists discoloration at the same temperature as it in the case of a fluoridation vinylidene homopolymer is generated especially.

[0010]If ethane is added to the polymerization of VF2, much ethyl group chain termination will be brought about. An ethyl group shows a strong tendency rather than the vinylidene fluoride polymer which are non-polarity and inertness, and has such an ethyl chain end as a result since it is not pyrolysis nature resists discoloration with the general working temperature of PVDF.

[0011]Generally, no matter it may introduce hydrocarbon into what polymerization reaction, having an unexpected effect is known. About the defined arbitrary reactions, arbitrary specific hydrocarbon may completely be ineffective. By the fluorocarbon polymer synthetic reaction, even if the influence of hydrocarbon on a fluoridation vinylidene polymerization was not

reported to this applicant's application information before, it was usually considered that it will make the level which cannot admit reaction velocity only slow down hydrocarbon. The fact of being unique was not suggested in that ethane is an efficient chain transfer agent until now, either. It is shown to furthermore his being surprised by the present research that ethane is about 4 times as efficient as Tori Krol Fluor methane. moreover -- an initiator amount of consumption is also unrelated to the ethane concentration in a process -- what kind of -- others -- the necessity for a chain transfer agent is also eliminated. In the polymerization of the Pell Fluor monomer indicated before using hydrocarbon, the activity chain transfer agent existed from \*\*\*\*, such as branching alcohol and KURORU carbon.

[0012]

[Means for Solving the Problem]Gist this invention of an invention provides a vinylidene fluoride polymer which contains at least some chains for which it has an ethyl group on at least one chain end, if it sees from the 1st presentation side.

[0013]Output seen from the 1st presentation side of this invention, especially a fluoridation vinylidene homopolymer are light-colored polymers which resist discoloration and cavitation at a general temperature for a forming process of extrusion or others. Such an output has the well-known peculiar use characteristic about a vinylidene fluoride polymer.

[0014]This invention provides a method for manufacturing a vinylidene fluoride polymer under existence of other fluoridation olefins as an optional ingredient in an aquosity medium under existence with ethane as a free radical initiator and a chain transfer agent, if it sees from the side of the 1st method.

[0015]Especially a method seen from the side of the 1st method of this invention that a fluoridation vinylidene homopolymer is manufactured is mentioned. Especially a method seen from the side of the 1st method of this invention that peroxy 2 carbonic-acid n-propyl or peroxy 2 diisopropyl carbonate is used is mentioned.

[0016]

[Embodiment of the Invention]The mode which carries out detailed explanation this invention will generally be explained about the polymer which used as the substrate the specific embodiment, i.e., the fluoridation vinylidene manufactured by a water emulsion polymerization.

[0017]Although a polymer is manufactured with sufficient convenience by an emulsion polymerization process, suspension and the solution method can be used. In an emulsion polymerization process, the water soluble surfactant and paraffin stain proofing agent which can emulsify deionized water to a reactor and can emulsify a reactant during a polymerization are taught.

[0018]A mixture is agitated and deoxygenated. Ethane of the specified quantity ranks second, it is introduced into a reactor, and the temperature of a reactor rises to the desired level, and

fluoridation vinylidene is supplied to a reactor. If the initial bred material of fluoridation vinylidene is introduced and the pressure of a reactor reaches a desired level, it will be introduced in order for an initiator emulsion to make a polymerization reaction start. The temperature of a reaction is changeable according to the characteristic of the initiator used. Probably, the method is common knowledge at a person skilled in the art. Typically, about 60 \*\* - 120 \*\* of the temperature is 70 \*\* - 110 \*\* preferably.

[0019]Similarly, although polymerization pressure is changeable, it is within the limits of 40-50 atmospheres typically. After the start of a reaction, fluoridation vinylidene is continuously supplied with an additional initiator, and a desired pressure is maintained. If the polymer of desired quantity is reached with a reactor, monomer supply will be stopped, but initiator supply is continued in order to consume a residual monomer. Degassing of the residual gas (an unreacted monomer and ethane are contained) is carried out, and latex is collected from a reactor. A polymer is separable from latex with acid coagulation, freeze thawing, or a standard method like high speed shearing.

[0020]Although the method of this invention is generally illustrated about the polymerization of a fluoridation vinylidene homopolymer, If it is a person skilled in the art, it will be able to recognize that the same polymerization art can apply fluorination like fluoridation vinylidene, hexa Fluor propylene, and its kind of thing, or un-fluorinating to manufacture of a copolymer with a reactant monomer. Although the same method is also applicable as a chain transfer agent in the polymerization of other fluorination polymers of both a homopolymer and a copolymer using ethane, the method of U.S. Pat. No. 3635926 should be avoided.

[0021]When copolymerization of two sorts of arbitrary \*\*\*\*\* fluorination monomers which have copolymerization or different reaction velocity of fluoridation vinylidene and hexa Fluor propylene is performed, According to an apparent reactant ratio, the insertion ratio of the initial monomer under polymerization and the delivery late of the monomer of increment can be adjusted, and the presentation drift in the last copolymer output can be avoided.

[0022]A suitable surface-active agent to use it by polymerization is common knowledge in the field, and The halogenation surface-active agent of water solubility typically, Especially Ammonium of a fluorination surface-active agent, for example, pel fluorination alkyl carboxylic acid, The fourth ammonium of substitution, alkali metal salt, or ammonium of partial fluorination alkyl carboxylic acid, The fourth ammonium of substitution or alkali metal salt, pel fluorination, or partial fluorination monoalkyl ester phosphate, They are pel fluorination, partial fluorination alkyl ether or polyether carboxylate, pel fluorination or a partial fluorination alkyl-sulfonic-acid salt and pel fluorination, or partial fluorination alkyl sulfate. Some specific examples The inside of a formula X (CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> COOM[type, X is hydrogen or fluorine and M An alkaline metal, ammonium, substitution ammonium. The salts of the acid indicated to United States patent 2559752nd of] (for example, alkylamine of 1-4 carbon atoms) or a quaternary ammonium ion,

and whose n are the integers of 6-20, Sulfate ester and formula  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CX}_2)_m\text{SO}_3\text{M}$  (X.) of the Pori Fluor alkanol of formula X  $(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$  (X and M are the same as that of the above) And although M is the same as that of the above and n is salts of acid of the integer of 3-7 and m being the integers of 0-2 like sulfonic acid perfluoro-KUCHIRU potassium, it is not restricted to this example. Using the microemulsion of pel fluorination polyether carboxylate for a fluoridation vinylidene polymerization combining neutral Pell Fluor polyester can be found by EP0816397 and EP722882. The charge of a surface-active agent is 0.05 to 2 % of the weight based on the gross weight of the monomer used, and the charge of the most desirable surface-active agent is 0.1 to 0.2 % of the weight.

[0023]A paraffin stain proofing agent is an optional ingredient, and arbitrary long chain saturated hydrocarbon waxes or oils can be used. Typically, the reactor charge of paraffin is 0.01 to 0.3 % of the weight based on the gross weight of the monomer used.

[0024]It may be added altogether simultaneously with a reaction start, or may be added little by little, or ethane may be continuously added over the whole process of a reaction. It depends on a desired molecular mass characteristic for quantity and a method for adding the same of the ethane added as a chain transfer agent.

[0025]The quantity of the ethane added depending on a desired molecular weight may be about 0.1 to 5% preferably about 0.05% based on the gross weight of the monomer used. When the chain transfer effect is not shown at all in a fluoridation polyvinylidene polymerization if ethane is replaced by methane, but it replaces by propane and hydrocarbon higher-class than it, the level which cannot be admitted at all in practical use is made to make a rate of polymerization remarkably late.

[0026]A reaction can be started and maintained by adding all the known suitable initiators by the polymerization of a fluorination monomer including "redox" combination and organic peroxide of an inorganic peroxide, an oxidizer, and a reducing agent. The example of a typical inorganic peroxide is the ammonium persulfate or the metal alkyl salt which has useful activity in a temperature requirement (65 \*\* - 105 \*\*). "Redox" system can act and even a still lower temperature the example, An oxidant like hydrogen peroxide, tert-butylhydroperoxide, cumene hydroperoxide, or persulfuric acid ester, It is optionally used together with sodium formaldehyde sulfoxylate, metabisulfite, or an active agent like ascorbic acid including combination with a reduced form like reduction type metal salt (iron(II) salt is a special example). In the organic peroxide which can be used for a polymerization, there is a kind of hyperoxidation dialkyl, hyperoxidation diacyl, peroxyester, and peroxy 2 carbonic ester. The example of hyperoxidation dialkyl is hyperoxidation di-t-butyl and the examples of peroxyester are peroxy pivalic-acid t-butyl and peroxy pivalic-acid t-amyl, The examples of peroxy 2 carbonic ester are peroxy 2 carbonic-acid JI (n-propyl), peroxy 2 diisopropyl carbonate, peroxy 2 carbonic-acid JI (sec-butyl), and peroxy 2 carbonic-acid di(2-ethylhexyl). Using peroxy 2

disopropyl carbonate for the polymerization of fluoridation vinylidene and copolymerization with other fluorination monomers is taught with United States patent 3475396th, Using it for manufacture of fluoridation vinylidene / hexa Fluor propylene copolymer is further illustrated with United States patent 4360652nd. Using peroxy 2 carbonic-acid JI (n-propyl) for a fluoridation vinylidene polymerization is indicated in the open patent No. 58065711 gazette. The quantity of the initiator which a polymerization takes relates to the temperature used for the activity and polymerization. The total amount of the initiator used is for 0.05 to 2.5 % of the weight based on the monomer gross weight generally used. Usually, it is enough initiators at the reaction start time, and is added, and in order that an additional initiator may maintain a polymerization further, it can be optionally added by a convenient ratio. The initiator may be added in a pure form, solution form and suspended state, or the form of the emulsion depending on the selected initiator. As an example, peroxy 2 carbonic ester is added with sufficient convenience in the form of an aqueous emulsion.

[0027]The term of the "vinylidene fluoride polymer" used since it was brief in this specification usually includes both the homopolymer of the amount of polymers, and a copolymer in solid form within the limits of that meaning. Such a copolymer Tetrafluoroethylene, Tori Fluor ethylene, Trifluorochloroethylene, a hexa Fluor propene, vinyl fluoride, copolymerization is easily carried out to penta Fluor propylene and fluoridation vinylidene -- all -- others -- the thing containing at least 50-mol% of the fluoridation vinylidene which carried out copolymerization to at least one sort of comonomers chosen from the group which consists of monomers is included. 1-30-mol% of tetrafluoroethylene corresponding to [ as especially the desirable thing was indicated by the British patent 827308th ] the fluoridation vinylidene up to at least about 70-99-mol %, and it, It is a copolymer which comprises% of about 70-99-mol fluoridation vinylidene,% of a 1-30-mol hexa Fluor propene (for example, United States patent 3178399th should be referred to) and% of about 70-99-mol fluoridation vinylidene, and 1-30-mol% of Tori Fluor ethylene. Fluoridation vinylidene which was indicated to United States patent 2968649th, The ternary polymerization object of a hexa Fluor propene, the ternary polymerization object of tetrafluoroethylene and fluoridation vinylidene, Tori Fluor ethylene, and tetrafluoroethylene, The group of the fluoridation vinylidene copolymer which can be manufactured by the method materialized in this specification is also typical.

[0028]

[Example]The following examples are provided in order to explain the best mode further in carrying out this invention, are restricted to it and should not be interpreted.

[0029]The examination which does not use ethane or other chain transfer agents for polyvinylidene fluoride as control according to the example 1 above-mentioned general procedure, In a series of comparative studies which use a constant rate of ethyl acetate (EA), it polymerized with the level reactor as the examination and another control to which the quantity

of ethane was changed.

[0030]The result of these examinations is shown in a table.

[0031]In the table, ASTM D3835 determined melt viscosity in the temperature and time which were displayed. The melting point was used ASTM3418 and the differential scanning calorimeter determined it.

[Table 1]

表 エタン濃度が溶融粘度及び溶融温度に及ぼす影響

| 試験番号 | エタン重量(g) / 2000g<br>VF2 | 溶融粘度<br>230°C<br>100s <sup>-1</sup> | Tm°C   |
|------|-------------------------|-------------------------------------|--------|
| 1    | 0                       | 39. 6                               | 163. 4 |
| 2    | 5. 2                    | 28. 3                               | 164. 4 |
| 3    | 10. 7                   | 24. 3                               | 164. 2 |
| 4    | 19. 1                   | 12. 1                               | 163. 5 |
| 5    | 25. 3                   | 5. 8                                | 163. 5 |
| 6    | 9. 1 (EA)               | 16. 8                               | 165. 4 |

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-249519

(P2002-249519A)

(43) 公開日 平成14年9月5日 (2002.9.6)

(51) IntCl'

C 08 F 14/22  
2/38

識別記号

P I

C 08 F 14/22  
2/38

7-73-1\*(参考)

4 J 0 1 1  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 5 頁)

|              |                           |
|--------------|---------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2002-36419(P2002-36419) |
| (22) 出願日     | 平成14年2月14日(2002.2.14)     |
| (31) 優先権主張番号 | 6 0 / 2 6 8 5 2 8         |
| (32) 優先日     | 平成13年2月14日(2001.2.14)     |
| (33) 優先権主張国  | 米国(US)                    |
| (31) 優先権主張番号 | 1 0 / 0 4 0 1 4 8         |
| (32) 優先日     | 平成14年1月2日(2002.1.2)       |
| (33) 優先権主張国  | 米国(US)                    |

|          |   |
|----------|---|
| (71) 出願人 | 500307340<br>アトフィナ・ケミカルズ・インコーポレイ<br>テッド<br>アメリカ合衆国19103ベンシルペニア州フ<br>ィラデルフィア、マーケット・ストリート<br>2000 |
| (72) 発明者 | ラミン・アミンサナイエイ<br>アメリカ合衆国ベンシルペニア州キングオ<br>ブブランチャ、ベン・サークル831・ビー-203                                 |
| (74) 代理人 | 100067817<br>弁理士 倉内 基弘 (外1名)  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 弗化ビニリデン重合のための連鎖移動剤としてのエタン

## (57) 【要約】

【課題】 水性媒体中において逆離基開始剤と連鎖移動剤としてのエタンとの存在下に、弗化ビニリデン重合体を随意成分として他の他のオレフィンの存在下に製造するための方法を提供する。

【解決手段】 弗化ビニリデン重合体は乳化重合プロセスにおいて連鎖移動剤としてのエタンを使用することにより製造される。弗化ビニリデン単独重合体は高溫で空洞化を生じる傾向を有意に減少させ且つ高溫で変色に対してより大きい抵抗性を有するプロセスにより製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中において遊離基開始剤と連鎖移動剤としてのエタンとの存在下に、弗化ビニリデン重合体を随意成分として他の弗素化オレフィンの存在下に製造する方法。

【請求項2】 弗化ビニリデン単独重合体が製造される請求項1に記載の方法。

【請求項3】 少なくとも一方の連鎖末端上にエチル基を有する少なくともいくつかの分子鎖を含有する弗化ビニリデン重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は弗化ビニリデン重合体の製造方法に関し、特に連鎖移動剤としてエタンを使用する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】発明の背景

弗素化界面活性剤と遊離基開始剤としてのペルオキシド酸ジソブロピル（以下、IPPと称する）を使用する弗化ビニリデンの過度な圧力での乳化重合は、1969年10月28日付けの米国特許第3475396に教示されている。同特許は、連鎖移動剤が反応系に存在しているならばその系に必要な弗素化界面活性剤の量を減少させることができることを教示している。その方法は、1974年12月31日付けの米国特許3857827で改良された。この特許では、特に高分子量の生成物がアセトン（アセトンは連鎖移動剤として作用する）の浴液中に溶解したIPP開始剤の使用によって比較的の速い反応で製造された。

【0003】この方法は、1982年11月23日付けの米国特許第4380652でさらに改良された。この特許は、IPP（ペルオキソカルキル界面活性剤を使用する水性マルジョンとして）、イソブロピルアルコール（以下、IPAとする。連鎖移動剤として使用された）及び単量体が別々にしかし同時に界面活性剤の水浴液に重合サイクルにわたって少しすつは連続的にどちらかで添加されると同時に高品質の重合体が得られることを教示した。

【0004】EP-387938では、開始剤としてペルオキシ二硫酰エステルを及び連鎖移動剤（分子量調節剤）として酢酸アルキルを使用する弗化ビニリデン重合が示されている。連鎖移動剤としての活性配合剤の使用は分子鎖に活性末端基を導入する。このことは、温度が55.0°F（約28.8°C）付近になりうる前駆加工中に出会う高温で製品変色、そして場合によっては空洞化の現象を引き起す。

【0005】米国特許第4569978は、トリクロルフルオルメタンを連鎖移動剤として使用して変色及び空洞形成現象を減少させる又は排除することを教示したが、このものはオゾン破壊物質であり、その使用は世界

中で禁止されつつある。

【0006】米国特許第5473030は、トリクロルフルオルメタン（CFC-11）に代わる連鎖移動剤として1,1,1-トリフルオル-2,2-ジクロロエタン（HCFC-123）の代替を提案するが、実際には、このものが特に変色問題の答えになるものであるとは証明されていない。

【0007】1972年1月18日付けの米国特許第3635926は、CFC及びHCFCと組み合わせた水素及びメタンのような連鎖移動剤の存在下でTFE/PVE共重合体を製造するための水性方法を開示する。この特許では、ペルフルオルモノマー（主にTFE）のみが考慮され、メタンが最も好ましい連鎖移動剤であった。なぜなら、メタンはペルフルオル重合体の重合においてそれなりの連鎖活性を示したからである。しかし、エタンを含めた高級アルカンは重合速度に遅くない（遅くなる）影響を及ぼすので重合に使用されるには活性でありすぎると言報告された。

【0008】EP-617058は、ペルフルオル重合体（主にTFE）の重合では分歧脂肪族アルコールと低級アルカンとの組み合わせが有効な連鎖調節剤であり、そしてペルフルオル重合体のメルトフローインデックスを改良したことを見た。

【0009】ペル弗素化单量体に関する上記開示とは対照的に、驚くことに、弗化ビニリデン重合プロセスで連鎖移動剤として炭化水素のエタンを使用すると、特に弗化ビニリデン単独重合体の場合に、典型的な成形方法で出会う高温で空洞を発生させる傾向が減少され且つそれと同様の温度で変色に抵抗する傾向がより強い製品が生成されることがわかった。

【0010】VF2の重合にエタンを添加すると、多くのエチル基連鎖停止反応をもたらす。エチル基は、非極性、不活性であり且つ熱分解性でないため、結果としてそのようなエチル連鎖末端を持つ弗化ビニリデン重合体がPVDFの一般的な加工温度で変色に抵抗するより強い傾向を示す。

【0011】一般に、どんな重合反応に炭化水素を導入しても、予測できない効果を有することが知られている。任意の定められた反応については、任意の特定の炭化水素は全く効果がないかもしれない。フルオロカーボン重合体合成反応では、たとえ弗化ビニリデン重合に及ぼす炭化水素の影響が本件出願人の出願情報には以前に報告されていなかったとしても、炭化水素は反応速度を容認できない水準に単に減速されるだろうと通常考えられていた。エタンが効率的な連鎖移動剤であるという点でユニークであるという事実もこれまで示唆されていなかつた。さるに驚くことに、現在の研究では、エタンはトリクロルフルオルメタンの約4倍効率的であることが示されている。また、開始剤消費量もプロセスにおけるエタン濃度とは無関係であり、いかなる他の連鎖移動剤

の必要性も排除される。炭化水素が使用されるような以前に開示されたベルフルル単量体の重合では、分岐アルコール、クロルカーボンなどの如きより活性な連鎖移動剤が存在していた。

【0012】

【課題を解決するための手段】発明の要旨

本発明は、第1の組成面からみれば、少なくとも一方の連鎖末端上にエチル基を有する少なくともいくつかの分子鎖を含有する弗化ビニリデン重合体を提供する。

【0013】本発明の第1の組成面からみた生成物、特に弗化ビニリデン単独重合体は、押出又はその他の成形方法のため的一般的温度で変色及び空洞化を抵抗する淡色の重合体である。このような生成物は、弗化ビニリデン重合体に関して周囲の固有の用途特性を有する。

【0014】本発明は、第1の方法の側面からみれば、水性媒体中ににおいて遊離蒸留剤と連鎖移動剤としてのエタンとの存在下に、弗化ビニリデン重合体を随意成分として他の弗化オレフィンの存在下に製造するための方法を提供する。

【0015】弗化ビニリデン単独重合体が製造される本発明の第1の方法の側面からみた方法が特に挙げられる。また、ベルオキシ二炭酸n-ブロピル又はベルオキシ二炭酸ジイソブロピルが使用される本発明の第1の方法の側面からみた方法が特に挙げられる。

【0016】

【発明の実施の形態】詳細な説明

本発明を実施する態様は、特定の実施形態、即ち水性の乳化重合で製造される弗化ビニリデンを基材とした重合体に関して一般的に説明されるであろう。

【0017】重合体は乳化重合方法により都合良く製造されるが、懸濁及び溶液方法を使用することができる。

乳化重合方法では、反応器に既存イン水、重合中に反応物を乳化することができる水溶性界面活性剤及びパラフィン防汚剤が仕込まれる。

【0018】混合物は攪拌されて脱膜乳化される。所定量のエタンが次いで反応器に導入され、反応器の温度が所望の水準に上昇され、そして弗化ビニリデンが反応器に供給される。弗化ビニリデンの初期仕込みが導入され且つ反応器の圧力が所望の水準に達したならば、開始剤エマルジョンが重合反応を開始させるために導入される。反応の温度は使用される開始剤の特性に応じて変えることができる。当業者はその方法は周知であろう。典型的には、その温度は約60°C~120°C、好ましくは70°C~110°Cである。

【0019】同様に、重合圧は変えることができるが、典型的には4.0~5.0気圧の範囲内である。反応の開始後に、弗化ビニリデンが追加の開始剤と共に連続的に供給されて所望の圧力が維持される。反応器で所望量の重合体に達したならば、単量体供給は止められるが、開始剤供給は残存单量体を消費するために続けられる。

10 残留ガス（未反応单量体とエタンを含有する）はガス抜きされ、そしてラテックスが反応器から回収される。重合体は、酸解離、凍結融解又は高速剪断のような標準方法によりラテックスから分離されることができる。

【0020】本発明の方法は、弗化ビニリデン単独重合体の重合に関して一般的に示してあるが、当業者であれば、同様の重合技術は、弗化ビニリデンとヘキサフルオルプロピレン及びその種のものによる弗素化又は非弗素化共反応性单量体との共重合体の製造に適用することができることを認識できるであろう。また、同様の方法は、単独重合体及び共重合体の両方の他の弗素化重合体の重合において連鎖移動剤としてエタンを使用して適用することもできるが、米国特許3,635,926の方法は述べるべきである。

【0021】弗化ビニリデンとヘキサフルオルプロピレンとの共重合又は異なる反応速度を有する任意の2種の共反応性弗素化单量体の共重合が行われるときには、見掛けの反応性比に従って重合中の初期単量体の投入比及び増加分の単量体の供給比を調節して最終共重合体生成物における組成ドリフトを避けることができる。

【0022】重合で使用するのに好適な界面活性剤は新界では周知であり、典型的に水溶性のハロゲン化界面活性剤、特に非素化界面活性剤、例えばベルオキシ化アルキルカルボン酸のアンモニウム、置換第四アンモニウム若しくはアルカリ金属塩又は部分非素化アルキルカルボン酸のアンモニウム、置換第四アンモニウム若しくはアルカリ金属塩、ベルオキシ化又は部分非素化ノアルキルエステルカルボン酸、ベルオキシ化又は部分非素化アルキルエーテル若しくはポリエーテルカルボン酸、ベルオキシ化又は部分非素化アルキルスルホン酸塩及びベルオキシ化又は部分非素化アルキル硫酸塩である。いくつかの特定の例は式X<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>F<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOM〔式中、Xは水素又は非素であり、Mはアルカリ金属、アンモニウム、置換アンモニウム（例えば、1~4個の炭素原子のアルキルアミン）又は置換アンモニウムイオン及びnは8~20の整数である〕の米国特許第2,559,752に記載された酸の塩酸、式X(C<sub>1</sub>F<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>m</sub>S(OM<sub>n</sub>)(X及びMは上記と同様)のポリフルオルアルカノールの硫酸エステル及びFC<sub>1</sub>(C<sub>1</sub>F<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(C<sub>1</sub>X<sub>n</sub>)<sub>m</sub>SO<sub>m</sub>(X及びMは上記と同様であり、nは3~7の整数及びmはスルホン酸ベルフルオロクチカルカウムのように0~2の整数である)の酸の塩酸であるが、この例に制限されない。弗化ビニリデン重合に中性ベルフルオロポリエーテルカルボン酸塩のマイクロエマルジョンを使用することは、EP0816397及びEP722882で見つけることができる。界面活性剤の仕込量は、使用される单量体の総重量を基にして0.05~2重量%であり、そして最も好ましい界面活性剤の仕込量は0.1~0.2重量%である。

30 【0023】パラフィン防汚剤は随意成分であり、そし

て任意の長鎖飽和炭化水素ワックス又は油が使用されることができる。パラフィンの反応器導入量は、典型的には、使用される単量体の総重量を基にして0.01～0.3重量%である。

【0024】エタンは反応開始と同時に全て添加されてもよく、若しくは少しづつ添加されてもよく、又は反応の工程の全体にわたって連続的に添加されてもよい。連鎖移動剤として添加されるエタンの量及びその添加方法は所定の分子量特性に依存する。

【0025】所望の分子量に依存して添加されるエタンの量は、使用される単量体の総重量を基にして約0.05%、好ましくは約0.1～5%であってもよい。エタンをメタンに置換すると、沸化ポリビニリデン重合においては連鎖移動効果を全く示さず、プロパン及びそれより高級の炭化水素に置換すると、重合速度を実用では全く容認できない水準にまで落とすことができる。

【0026】反応は、無機過酸化物、脱水剤と還元剤の「レドックス」組み合わせ及び有機過酸化物を含めて沸化単量体の重合では知られぬあらゆる好適な開始剤を添加することによって開始し且つ維持することができ。代表的な無機過酸化物の例は、6.5°C～10.5°Cの強度範囲で有用な活性を有する過酸化アンモニウム又はアルキル金属塩である。「レドックス」系はさらに低い温度でさえも作用することができ、その例は、過酸化水素、t-ブチルヒドロペロキシド、クエンヒドロペロキシド又は過硫酸エチルのような酸化体と、還元型金属塩（錫（II）塩の特例である）のようなる還元体との組み合わせを含み、隨意にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、メタ亜塩酸銀酸ナトリウム又はアスクルビン酸のような活性剤と併用される。重合のために使用することができる有機過酸化物の中では、過酸化ジアルキル、過酸化ジシリル、ペルオキシエチル及びペルオキシ二炭族エスチルの種類がある。過酸化ジアルキルの具体例は過酸化ジ-1-ブチルであり、ペルオキシエステルの具体例はペルオキシビラ酸t-ブチル及びペルオキシビラ酸ミアミルである。ペルオキシ二炭族エスチルの具体例は、ペルオキシ二炭族ジ(n-ブロブリル)、ペルオキシ二炭族ジ(1-ブロブリル)、ペルオキシ二炭族ジ(s-c-1-ブチル)及びペルオキシ二炭族ジ(2-エチルヘキシル)である。沸化ビニリデンの重合及びその他の沸化単量体との共重合のためにペルオキシ二炭族ジソブロブリルを使用することは米国特許第3,475,396で教示されており、またそれを沸化ビニリデン/ヘキサフルオルブロブリエン共重合体の製造に使用することは米国特許第4,360,052でさらに例示されている。沸化ビニリデン重合にペルオキシ二炭族ジ(n-ブロブリル)を使用することは公開特許第5,006,571号公報に記載されている。重合に要する開始剤の量はその活性及び重合に使用される温度に関連する。使用される開始剤の總量は、一般に使用される単量体総重量を基

にして0.05～2.5重量%の間である。通常、十分な開始剤が反応開始時で添加され、さらに追加の開始剤が重合を維持するために都合のよい比率で隨意に添加されることができる。開始剤は、選択した開始剤によっては、純粋な形、溶液状、懸濁状又はエマルジョンの形で添加されてもよい。具体例として、ペルオキシ二炭族エスチルは水性エマルジョンの形で都合良く添加される。

【0027】この明細書中で簡潔のために使用した「沸化ビニリデン重合体」という用語は、その意味の範囲内に通常固体で高分子量の単独重合体及び共重合体の両方を包含する。このような共重合体は、テトラフルオルエチレン、トリフルオルエチレン、クロロトリフルオルエチレン、ヘキサフルオルブロベン、沸化ビニル、ペントフルオルブロブリエン及び沸化ビニリデンと容易に共重合するあらゆる他の単量体よりなる群から選択される少なくとも1種の単量体と共重合した少なくとも50モル%の沸化ビニリデンを含有するものを包含する。特に好ましいのは、英國特許第8,273,08に開示されたようになくとも多くも約70.0～99.9モル%までの沸化ビニリデンとそれに対応する1～30モル%のテトラフルオルエチレン、約70.0～99.9モル%の沸化ビニリデンと1～30モル%のヘキサフルオルブロベン（例えば、米国特許第3,178,399を参照されたい）、そして約70.0～99.9モル%の沸化ビニリデンと1～30モル%のトリフルオルエチレンから構成される共重合体である。また、米国特許第2,988,849に記載されたような、沸化ビニリデン、ヘキサフルオルブロベン及びテトラフルオルエチレンの三元共重合体、並びに沸化ビニリデン、トリフルオルエチレン及びテトラフルオルエチレンの三元共重合体は、この明細書中で具體化された方法によって製造することができる沸化ビニリデン共重合体の群の代表的なものである。

#### 【0028】

【実施例】以下の例は本発明を実施するにあたり最良の態様をさらに説明するために提供するものであり、それにて限制して解釈されべきではない。

#### 【0029】実施例1

上述の一般的な手順に従って、ボリ沸化ビニリデンを、40コントロールとしてエタン又はその他の連鎖移動剤を使用しない試験、エタンの量を変化させた試験及び別のコントロールとして一定量の酢酸エチル(E.A.)を使用する一連の比較試験において水平反応器で重合した。

#### 【0030】これらの試験の結果を表に示す。

【0031】表において、溶融粘度は表示した温度及び時間でASTM D3835により決定した。融点はASTM 3418を使用して差動走査熱量計によって決定した。

【表1】

7  
表 エタン濃度が溶點粘度及び溶融温度に及ぼす影響

| 試験番号 | エタン濃度(g)/2000g<br>VF 2 | 溶點粘度<br>230°C<br>100s <sup>-1</sup> | Tm°C  |
|------|------------------------|-------------------------------------|-------|
| 1    | 0                      | 30.6                                | 163.4 |
| 2    | 5.2                    | 28.3                                | 164.4 |
| 3    | 10.7                   | 24.3                                | 164.2 |
| 4    | 19.1                   | 12.1                                | 163.5 |
| 5    | 25.3                   | 5.8                                 | 163.6 |
| 6    | 9.1(EA)                | 16.8                                | 165.4 |

フロントページの続き

(72)発明者 ロレンス・キーラン・ウェンペ  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州センタ  
ー・パリー、ヒル・コート 5670

(72)発明者 ヴァレリー・トゥーラン  
フランス國ル・マン、イルル、リュ・ブリ  
ジット、4

(72)発明者 メーティ・ドュラリ  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州ウエス  
ト・チェスター、ウエスト・ウッドバン  
ク・ウェイ 1508  
Fターム(参考) 4J011 AA03 AA05 BA06 DA01 KA02  
KA20 KB29 NA12 NB04 NB08  
4J100 AC24P CA01 CA04 CA27  
FA03 FA04 FA20